

COA. WO 82/02546

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭57—123851

⑫ Int. Cl.³
C 04 B 15/06
C 01 B 33/24

識別記号
101

庁内整理番号
6542—4G
6765—4G

⑬ 公開 昭和57年(1982)8月2日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 濡水性珪酸カルシウム成形体の製造法

番 4 号

⑮ 特 願 昭56—6667

⑯ 発明者 田川徹

⑰ 出 願 昭56(1981)1月20日

町田市小川一丁目13番1号

⑱ 発明者 伏木威

⑲ 発明者 金子衛

横浜市南区六ツ川三丁目85番6
号

横浜市緑区鴨志田町81番地

⑳ 発明者 小栗康生

三菱化成工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5

番 2 号

㉑ 発明者 東京都世田谷区豪徳寺一丁目56

㉒ 代理人 弁理士 長谷川一 外1名

明 細 告

/ 発明の名称

濡水性珪酸カルシウム成形体の製造法

2 特許請求の範囲

(1) 水中に分散させた石灰質原料と珪酸質原料とを加熱下反応させて得られる珪酸カルシウム水和物を含む水性スラリーに、アニオン系界面活性剤で乳化して得られるジメチルボリシロキサン及び/またはその誘導体のエマルションを添加混合して脱水成形した後、乾燥または水蒸気重生後乾燥することを特徴とする濡水性珪酸カルシウム成形体の製造法。

一般に、耐火被覆材、耐火断熱材、保溫・保冷材に用いられる珪酸カルシウム成形体は熱伝導率が低いことが要求され、近年、低密度で高強度の製品が生産される様になつた。

しかしながら、製品の軽量化は本質的な空隙率の増大、即ち、潜在的な吸水量の増大をもたらす。そのため、一旦吸水すれば熱伝導率の著しい上昇が起つて、断熱材、保溫・保冷材としての機能を低下させるという欠点があつた。

このため、吸水性を有する珪酸カルシウム成形体を得る試みが種々なされている。例えば、アルカリメチルシリコネートを含有する吸水剤を珪酸カルシウム成形体の表面に刷毛塗りし、次いで、乾燥する方法が知られている。

しかしながら、この様な従来法を、特に低密度の珪酸カルシウム成形体に適用しても、未だ表面吸水性は十分とはいせず、また、施工現場において寸法合せ等のために実施される切削、破断等により新たに生じた面に対しては改めてその面に吸水剤を散布し、乾燥しなければなら

3 発明の詳細な説明

本発明は、優れた濡水性を有する珪酸カルシウム成形体の製造法に関するものである。詳しくは、密度が低く、耐火性、耐熱性、機械的強度及び寸法安定性が良好で、且つ、内部遮断一に濡水化されており、耐火被覆材、耐火断熱材、或いは、保溫・保冷材として好適な珪酸カルシウム成形体の製造法に関するものである。

ないので施工手間がかかる等著しく不便であつた。

本発明者等は、この点につき観察検討した結果、珪藻カルシウム水和物を含む水性スラリーに特定のエマルションを添加混合することによつて所期の目的が達成されることを見い出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明の要旨は、水中に分散させた石灰質原料と珪藻質原料とを加熱下反応させて得られる珪藻カルシウム水和物を含む水性スラリーに、アニオン系界面活性剤で乳化して得られるジメチルポリシロキサン及び/またはその誘導体のエマルジョンを添加混合して脱水成形した後、乾燥または水蒸気養生後乾燥することを特徴とする撥水性珪藻カルシウム成形体の製造法に存する。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明で使用される珪藻カルシウム水和物スラリーは、公知の方法に従つて得られたものが使用出来る。即ち、水中に分散させた珪藻原料

これら両原料は固形原料分に対して1/4重量倍以上の水に分散され、常法に従い50~250℃、10分~10時間水熱反応すれば、珪藻カルシウム水和物を含有する水性スラリーが得られる。

珪藻カルシウム水和物は一般にテラー（E. F.W. Taylor）著「ザケミストリーオブセメント（The Chemistry of Cements）」第1巻第152頁表Ⅱに示す分類に従つて整理されるが、本発明においては、トバモライト群、0-0-1-2(II)、0-0-1-II(II)及び結晶性トバモライトから選ばれるトバモライトグループの化合物、或いはゾノライトのいずれであつてもよい。

本発明において水性スラリー中の珪藻カルシウム水和物は、沈降体積が1/5cm³/g以上であることが好ましい。

ここで沈降体積とは次式(1)によつて算出される値である。

$$\text{沈降体積} = \frac{V_1}{V_0} \quad \dots \dots \dots (1)$$

特開昭57-123851(2)

より珪藻原料を加熱下反応させることにより得られた珪藻カルシウム水和物、好ましくは、沈降体積が1/5cm³/g以上のトバモライトグループの化合物から成る珪藻カルシウム水和物を含む水性スラリーが使用できる。

珪藻原料としては珪藻土、珪石等の天然品あるいはシリコンダスト、機式焼成製造プロセスで調生する珪藻化水素酸と水酸化アルミニウムとを反応させて得られるシリカ（以下単に機式焼成調生シリカという）等の工業副産物が挙げられる。これらの珪藻原料は非晶質でも結晶質でもよいが、珪藻土、機式焼成調生シリカ、シリコンダスト等の非晶質のものの方が沈降体積1/5cm³/g以上の珪藻カルシウム水和物を製造し易いので好ましい。

石灰原料としては生石灰、消石灰、カーバイド等の従来公知のものを使用することができる。

珪藻原料と石灰原料の配合モル比(Oao/SiO₂)は通常0.7~1.3の範囲から選ばれる。そして

式(1)においてV₁は原料（石灰原料+珪藻原料）の総重量であり、V₀は反応後得られた水性スラリーを24時間静置後に沈降した固形分が占める体積である。実験には通常次のようにして求める。まず反応後得られた総重量W₀ gの水性スラリーからV₁ Lをメスシリンドーに採取し、これを24時間静置し、沈降した固形分が占める体積V₂ cm³を測定し、次式(1)より算出する。

$$\text{沈降体積} = \frac{V_2}{V_1} \times \frac{V_0}{W_0} \quad \dots \dots \dots (1)$$

なお、V₀は式(1)と同様で原料の総重量を示す。

沈降体積を1/5cm³/g以上にする方法としては、反応を搅拌下、150℃以上、とくに180~250℃、最適には160~210℃で実施する方法が好適である。その際、反応系は液状に保持する必要があり、かつて反応は加圧下で実施される。

かくして得られた水性スラリーに、アニオン系界面活性剤で乳化したジメチルポリシロキサン

ン及び/またはその誘導体のエマルションを組み合する。

ジメタルポリシロキサン及びその誘導体としては、通常、ユタビにおける粘度が $0.5 \sim 10^{10}$ センチストークス、好ましくは、 $10^8 \sim 10^9$ センチストークスのものが使用される。^(シリコーン)

具体的には、日東-200（商品名、東レ樹脂、ジメタルポリシロキサン）、エフタム及びエフタム（以上商品名、信越化学工業樹脂、メタルフエニルポリシロキサン及びメタルハイドロジエンポリシロキサン）、日東-2001（商品名、東レ樹脂、メタルカルボキシポリシロキサン）、岡宋端基-OH基を有する変性ジメタルポリシロキサン、アミノメタルポリシロキサン等が挙げられる。

アニオン系界面活性剤としては、式 $-COOM$ で示されるカルボン酸塩、式 $-SO_3M$ で示されるスルホン酸塩、式 $-OSO_3M$ で示される硫酸エステル及び式 $>O-OM$ または $-O<OM$ で示されるリン酸エステル塩から任意に選ばれたアノニアム塩）等が挙げられる。

ウム塩）等が挙げられる。

本発明のエマルションは、上記ジメタルポリシロキサン又はその誘導体100の重量部に対し、アニオン系界面活性剤0.1～30の重量部、好ましくは、1～10重量部を組み合して、通常の方法に従い、ホモミキサー、ホセグナイザー、コロイドミル、超音波乳化機等の乳化機を用いて乳化することによつて容易に得ることができる。

また、本発明のエマルションは、 $\{(\text{OH}_2)_2S\text{O}_3\}$ 、 $\{(\text{OH}_2)_2\text{SO}_3\}$ 等の環状シロキサンモノマーをドデシルベンゼンスルホン酸等の酸性触媒の共存下、上記アニオン系界面活性剤により乳化重合することによつても得ることができる。

本発明においては、ジメタルポリシロキサン又はその誘導体のエマルションとして市販されている日東-200、日東-2701及び日東-2060（以上商品名、東レ樹脂、いずれもジメタルポリシロキサンのアニオンエマルション）、日東-2706（商品名、東レ樹脂、ジメタルポリシ

特開昭57-123851(3)

ン性付与基を有するものが使用される。なお、式中、MはK、Na、NH₄、またはトリエタノールアミンを表わす。

具体的には、例えば、ダイプロジンエーテル（商品名、東邦化学工業樹脂、デヒドロアビエテン酸カリウム）、ペレツクスDAP、オオベレツクスエーテル、ペレツクスEB、デモールB、レペノールW、レペノールWZ、エレクトロストリッパーE及びデモールEP（以上商品名、花王アトラス樹脂、ジアルキルスルホコヘタ酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン複合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンジアルキルエーテルリン酸カリウム及びポリアクリル酸ナトリウム）、NIKKOL SMD-10（商品名、日光ケミカルズ樹脂、ステレン-マレイン酸共重合体のナトリ

ウム塩）等が有効に使用できる。

本発明のエマルションの水性スラリーに対する添加量は得られる成形体の吸水性を左右するが、添加量があまり多過ぎるとエマルションに含有される有機分（成化水素基）のために、防炎性、耐火性、耐熱性等の抵抗性が低下するので、通常、成形品重量当たりエマルション中の固形分（不揮発分）換算での重量を以下、好ましくは、1～10重量%含有するよう添加する。

かくして得られた水性スラリーとエマルションとの混合物は常法に従つて補強繊維を組み合後、加圧脱水成形される。勿論、補強繊維はスラリー製造前に予め添加しておいてよい。その際の風度をより圧力は通常80～800kg/cm²及び1～200kg/cm²の範囲であり、成形体の強度の調整は加圧成形機のピストンストロークの調整により行なわれる。補強繊維としては周知の種々のものがいずれも使用でき、例えば石綿、岩綿、ガラス繊維、パルプ等が使用さ

れる。普通、最終成形品中に0.5~1.0重量%含有するよう添加される。

次いで得られた成形体を常法に従つて加圧下で水蒸気発生、いわゆるオートクレーブ発生する。この水蒸気発生により硫酸カルシウム水和物を、トバモライトグル、O-O-E-II⁽¹⁾またはO-O-E-II⁽²⁾の場合結晶性トバモライトまたはゾノトライドに、結晶性トバモライトの場合はゾノトライドにそれぞれ転移させる。この水蒸気発生による結晶の転移により密度が低く機械的強度の優れた成形体を得ることができる。水蒸気圧は一般に高い程反応時間を短縮できるが、通常は2~3.0 kg/cm²の範囲である。最終成形品の結晶としてゾノトライドを所望する場合には1.2~2.0 kg/cm²、結晶性トバモライトを所望する場合には4~5.0 kg/cm²水蒸気が好適である。このような条件において前記した転移は普通容易に行なわれる。転移が所望するように行なわれない場合、このような場合は極めて稀であるが、例えばゾノトライドを所

特開昭57-123851(4)

望するのに結晶性トバモライトが得られる場合は水蒸気圧を上げるか水蒸気発生の時間を延長すればよいし、また結晶性トバモライトを所望するのにゾノトライドが得られる場合は逆に水蒸気圧を下げるか水蒸気発生の時間を短縮すればよい。

高耐熱性の要求される用途においてはゾノトライドに転移させることが好ましい。次いで、乾燥処理すれば、所望の硫酸カルシウム成形体を得ることができる。

ゾノトライドを含む水性スラリーと前記エマルションとの混合物を脱水成形して得られる成形体の場合は、前記水蒸気発生を行なうことなく、直ちに乾燥処理を行なえばよい。

かくして密度が低く、耐火性、耐熱性、機械的強度及び寸法安定性が良好で、且つ、内部まで均一に脱水化された硫酸カルシウム成形体が得られる。

次に本発明を実施例により更に具体的に説明する。なお、実施例中、「部」は「重量部」を

示す。また、自由破断面中芯部の吸水性（接觸角）は次の様にして測定した。

即ち、成形体の破断面を水平になるように設置し、上方より静かに約0.05~0.1 mmの水滴を滴下したときの成形体破断面と水滴外周端部の接觸がなす角度を測定した。

実施例1~1.3および比較例1~3

生石灰(0.01±0.5%)×3.2部に温水を加えて消化し、これに珪石(810.77%, 44.0, 1.2%, Fe₂O₃ 0.07%)×6.8部を添加した後、總水量が固体分に対し3.0倍になるよう水を加えた。この様にして得られた糊稠液をオートクレーブ中で1.5 kg/cm²、300℃の条件下で2.5時間攪拌しながら反応させたところ沈降体積3.0 cm³/gのトバモライトグループの化合物から成る水性スラリーが得られた。この水性スラリーに、表1に示したジメチルポリシリカゲン又はその誘導体2.0部をアニオン系界面活性剤1.0部にてホセミキサー中に乳化して得られたエマルションを不揮発分換算で成形体

重量の1.0重量%となる様に耐アルカリガラス繊維2部とともに添加混合し、成形品密度が0.10±0.01 g/cm³になる様に液量を調整し加圧脱水成形した。

得られた成形体をオートクレーブに仕込み、水蒸気圧1.0 kg/cm²、150℃の条件で2時間水蒸気発生した後乾燥し、矢々厚さ3.0%の成形体を得た。

これら成形体の密度は0.10±0.02 g/cm³、曲げ強さは2±1.5 kg/cm²の範囲内にあり、実施例1~1.3で得られた成形体の自由破断面中芯部の吸水性は表1に示す如く優れていた。これに対し、比較例1~3で得られた成形体は吸水性を示さず、水滴を瞬時に吸収した。



特開昭57-123851(5)

表 1

実施例 /	ジメタルポリシロキサン又はその誘導体	アニオン系界面活性剤	撥水性 (接触角)
8日-200	(ジメタルポリシロキサン)	デイブロジンエーユン (デヒドロアビエテン 酸カリウム)	103
8-3	*	ペレツタス02F (ジアルキルスルホコ ハク酸ナトリウム)	108
8-4	*	ネオペレツタス02F (ドデシルベンゼンス ルホン酸ナトリウム)	113
8-5	*	ペレツタス03F (アルキルナフタレン スルホン酸ナトリウム)	107
8-6	*	デモールE3 (ナフタレンスルホン 酸ナトリウムホルマリ ン結合物)	103
8-7	*	レベノールE3 (ポリオキシエチレン アルキルエーテル酸 ナトリウム)	103

8-8	*	レベノールE5 (ポリオキシエチレン アルキルエーテルエ ーテル酸ナトリウム)	100
8-9	*	エレクトロストリンバーE (ポリオキシエチレン ジアルキルエーテルリ ン酸カリウム)	103
8-10	*	デモールE3 (ポリアクリル酸ナト リウム)	115
8-11	*	エフータE (メタルヘイドロジエ ンポリシロキサン)	113
8-12	*	エフータE (メタルカルボキシボ リシロキサン)	113
8-13	8日-200	NIKKOL SMD-10 (ステレン-マレイン 酸共重合体・ナトリウ ム塩)	103

比較例 /	8日-200	ノイゲンエー120 (商品名、第一工業 製膜。ポリオキシエ チレンアルキルエーテ ル)(非イオン性)	0 (吸水した)
8-3	*	エマーノーンエー110 (商品名、花王アトラ ス製膜。ポリエチレン グリコール耐候エス ナル)(非イオン性)	0 (吸水した)
8-4	*	コータミング62(商 品名、花王アトラス 製膜。テトラアルキル アンモニウム塩)(カテ オノン性)	0 (吸水した)
8-5	*	サニゾール0(商品名、 花王アトラス製膜、ト リアルキルベンジルア ンモニウム塩)(カテ オノン性)	0 (吸水した)
8-6	*	—	0 (吸水した)

実施例 8-1～8-7 および比較例 8-1～7

実施例 8-1において、表 1 に示したジメタルポリシロキサン又はその誘導体のエマルションを使用するほかは全く同様にして厚さ 3.0 %、密度 0.10 ± 0.03 g/cm³、曲げ強度 ± 1.5 MPa の成形体を得た。そのうち、実施例 8-1～8-7 で得られた成形体の自由破断面中芯部の撥水性は表 1 に示す如く優れていた。これに対し、比較例 8-1 および 8-7 で得られた成形体は撥水性を示さず、水滴を瞬時に吸収した。

表 2

実施例 /	ジメタルポリシロキサン又はその 誘導体のエマルション	撥水性 (接触角)
8日-87.0	(ジメタルポリシロキサンア ニオンエマルション)	115 度
8M-87.01	(ジメタルポリシロキサン アニオンエマルション)	114
8M-87.04	(ジメタルポリシロキサン 非水溶性基团性アニオンエマルション)	110

特開昭57-123851(6)

〃 17	8M-フロ60 (ジメチルポリシロキサン アニオンエマルション)	〃
比較例 6	8M-グロ3 (商品名、東レ樹脂、アミ ノアルキルポリシロキサンカチオンエマル ション)	○ (微水した)
〃 7	8M-グロ2 (商品名、東レ樹脂、メテ ルフェニルポリシロキサンノニオンエマル ション)	○ (微水した)

出願人 三井化成工業株式会社

代理人弁理士 長谷川 一

ほか / 名